

PAT-NO: JP405217711A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05217711 A

TITLE: PTC COMPOSITION

PUBN-DATE: August 27, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AMANO, SATOHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NOK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04056759

APPL-DATE: February 7, 1992

INT-CL (IPC): H01C007/02, H05B003/14

US-CL-CURRENT: 252/500, 338/225

ABSTRACT:

PURPOSE: To raise the durability by improving the unevenness in heating of a planar heating element being gotten by adding insulating and well conductive inert filler particles into the PTC composition consisting of conductive particles and thermoplastic resin.

CONSTITUTION: An inorganic filler is kneaded together with conductive particles and thermoplastic resin at a temperature 1-40°C higher than the softening point of resin, and after kneading, it is molded at a temperature 50°C or more higher than the softening point of the resin by a press. At press molding, PTC composition is stuck together onto a metallic foil in the thickness of about 0.05-2mm, and after masking a necessary pattern onto the metallic foil, it is etched to form an electrode in the shape of a comb or the like, and it is made a PTC planar heating element. What is more, as conductive particles, carbon black, metallic powder, etc., can be cited, and also as thermoplastic resin, olefin copolymer, polyimide, etc., are cited. As an inert filler, inorganic nitride such as boron nitride, aluminum nitride, etc., can be cited, or magnesium below 0.1μm in diameter is used.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1993-306468

DERWENT-WEEK: 199339

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Compsn. of PTC thermistor - comprises carbon@ black, and
boron nitride, aluminium nitride or magnesium oxide
grain, and thermoplastic resin NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: NOK CORP[NIOD]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0056759 (February 7, 1992)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|-----------------|----------|-------|-------------|
| JP 05217711 A | August 27, 1993 | N/A | 004 | H01C 007/02 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|--------------|-----------------|----------------|------------------|
| JP 05217711A | N/A | 1992JP-0056759 | February 7, 1992 |

INT-CL (IPC): H01C007/02, H05B003/14

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS: COMPOSITION PTC THERMISTOR COMPRISE CARBON@ BLACK BORON
NITRIDE

ALUMINIUM NITRIDE MAGNESIUM OXIDE GRAIN THERMOPLASTIC RESIN
NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: A85 L03 V01 X25

CPI-CODES: A12-E10; A12-E13; L03-B01A2;

EPI-CODES: V01-A02A1; V01-A02A5B; V01-A02A7D; X25-B01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-136363

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-235794

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-217711

(43)公開日 平成5年(1993)8月27日

| | | | | |
|--------------------------|------|-----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 C 7/02 | | | | |
| H 0 5 B 3/14 | | A 7913-3K | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

| | | | |
|----------|----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平4-56759 | (71)出願人 | 000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)2月7日 | (72)発明者 | 天野 聡博 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー 株式会社内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 吉田 俊夫 |

(54)【発明の名称】 PTC組成物

(57)【要約】

【目的】 発熱ムラを改善し、素子の耐久性を向上せしめた面状発熱体素子の発熱要素を構成するPTC組成物を提供する。

【構成】 カーボンブラックによって代表される導電性粒子、窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物粒子または粒径が0.1 μ mより小さい酸化マグネシウムおよび熱可塑性樹脂からなるPTC組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性粒子、無機窒化物粒子および熱可塑性樹脂よりなるPTC組成物。

【請求項2】 導電性粒子、粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さい酸化マグネシウム粒子および熱可塑性樹脂よりなるPTC組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のPTC組成物を発熱要素として用いた面状発熱体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、PTC組成物に関する。更に詳しくは、発熱ムラを改善し、素子の耐久性を向上せしめた面状発熱体素子の発熱要素を構成するPTC組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンブラック、グラファイト、金属粉末、金属メッキ粉末などの導電性粒子約10～40容積%および残部が熱可塑性樹脂よりなり、抵抗値に正の温度係数を有するPTC組成物を発熱要素とし、そこに電極を付設した面状発熱体素子が従来から知られている。

【0003】このPTC組成物は、温度によって抵抗値が大きく変化するために、自己温度制御機能を有するという特徴があるが、逆に温度ムラを生ずると、過熱のため熱劣化や焼損に至る危険性をも有している。例えば、電極を付設した面状発熱体素子において、電極間隔が広い場合には、熱伝導率の高い電極を通じての廃熱が大きいため、電極付近の発熱体部分は温度が低く、電極-電極間の中間部分など電極から離れた部分の発熱体は温度が高くなる。

【0004】ところで、PTC材料の特性として、高温部の抵抗は低温部のそれよりも高くなるという傾向がみられる。この場合、電流は一樣に流れるため、これらの抵抗値の異なる部分を流れる電流値(I)は一定であり、発熱量(W)は、

$$W = IV = I^2 R \quad (\text{ただし、} V \text{ は電圧})$$

であるので、抵抗値(R)に比例する。この結果、高温部分では益々発熱量が多くなり、最終的には劣化や焼損に至ることになる。

【0005】このような現象は、多かれ少なかれPTC材料にとっては避けられないことであるので、その主な原因は熱可塑性樹脂成分の熱伝導率が電極形成成分のそれに対して低すぎることにある。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系重合体、ポリエステル、ポリアミドなどが一般に用いられ、好ましくは無水マレイン酸グラフト化ポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体などの極性基を有する接着性オレフィン系重合体がよく用いられるが、例えばポリエチレンの熱伝導率は $0.22\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (300K)程度と銅のその $398\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (300K)に対して著しく低くなっている。

【0006】PTC材料を形成する組成物中には、当然

導電性粒子が含有されているが、それが含有されても高々数 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度にしか上昇しないので、この問題を解決するためには、従来温度勾配を減少させるのではなく、その差を小さくする手段がとられている。つまり、電極間隔を狭くして、絶対的な温度差を減少させる方法である。しかしながら、この方法では、次のような欠点が見られる。

(1)電極面積が大きくなり、逆に発熱面積は小さくなる。

10 (2)面状発熱体素子が重くなり、また柔軟性に欠けるようになる。

(3)面状発熱体素子毎に、種々の抵抗値を有する配合のPTC組成物を用意しなければならない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発熱ムラを改善し、素子の耐久性を向上せしめた面状発熱体素子の発熱要素を構成するPTC組成物を提供することにある。

【0008】

20 【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、導電性粒子、無機窒化物粒子または粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さい酸化マグネシウム粒子および熱可塑性樹脂よりなるPTC組成物によって達成される。

【0009】窒化ホウ素、窒化アルミニウムなどの無機窒化物および酸化マグネシウムは、 $30\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (300K)以上という熱伝達係数および $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という抵抗値を有する、絶縁性で伝熱性の良好な無機充填剤である。本発明においては、これらの無機充填剤が粒子として用いられるが、無機窒化物粒子についてはその粒径範囲は約 $0.01 \sim 10\mu\text{m}$ 程度と格別限定されず、一方酸化マグネシウム粒子については、成形性などの点から、その粒径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいものが用いられる。これらの無機充填剤粒子は、組成物中約3～40容積%、好ましくは約10～30容積%であってかつ導電性粒子との合計量が約20～70容積%、好ましくは約30～60容積%占めるような割合で用いられる。

【0010】これらの特定の無機充填剤は、前記したような導電性粒子および熱可塑性樹脂と共に、用いられた樹脂の軟化点よりも約 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 高い温度で混練される。この際、湿式による混合も行われる。混練後は、用いられた樹脂の軟化点よりも 50°C 以上高い温度でプレス成形される。例えば、低密度ポリエチレンでは、約 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ で約5～15分間プレス成形される。

【0011】プレス成形時に、PTC組成物は金属箔上に約 $0.05 \sim 2\text{mm}$ 程度の厚さで貼り合わされ、金属箔上に必要なパターンをマスキングした後エッチングし、くし形などの電極を形成させて、PTC面状発熱体素子とする。得られた素子の両面に、シリコン系あるいはアクリル系などの接着剤を用いてプラスチックフィルムと貼り合わせてサンドウィッチ構造とし、これに端子を取り付

けて面状発熱体とする。これ以外の方法によっても、面状発熱体素子および面状発熱体を作製することができる。

【0012】

【発明の効果】導電性粒子および熱可塑性樹脂よりなるPTC組成物中に、絶縁性で伝熱性の良好な無機充填剤粒子を添加することにより、それから得られる面状発熱体素子の発熱ムラを改善することができ、その結果として次のような利点が得られるようになる。

(1)面状発熱体素子の局部的発熱を抑えることができる 10
ので、素子の劣化速度を低下させ、その耐久性を向上させる。

接着性中密度ポリエチレン

60容積%(564g)

(三井石油化学製品アドマーNE060)

窒化ホウ素

20容積%(468g)

(三井東圧化学製品MBN-050;平均粒径70 μ m、熱伝達係数50、抵抗値 $>10^8$)

カーボンブラック

20容積%(360g)

(中部カーボン製品HTC#20;平均粒径120 μ m)

以上の各成分を、150℃のオープンロール中に上記の順序で投入し、投入終了後の巻き付きを確認した後、15分間混練し、混練物を200℃、20kg/cm²、10分間の条件下でプレス成形した。得られた成形物(厚さ300 μ m)の体積抵抗率は、 $3.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0015】この成形物に、5mm \times 30mm \times 50 μ mの銅箔2枚を30mmの間隔を置いて平行に接着し、これらを電極と※

エチレン-アクリル酸共重合体

55容積%(511g)

(エクソン化学製品エスコールTR5001)

酸化マグネシウム

20容積%(730g)

(宇部興産製品1000A;平均粒径95 μ m、熱伝達係数60、抵抗値 $>10^8$)

カーボンブラック

25容積%(450g)

(キャボット社製品BP160;平均粒径70 μ m)

以上の各成分を用い、実施例1と同様にして混練(ただし、120℃、10分間)および成形(ただし、180℃、15kg/cm²、9分間)を行い、体積抵抗率 $3.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ300 μ mの成形物を得た。

【0017】この成形物について、実施例1と同様の耐久性試験を行ったところ、電極間隔30mmでは190Vで焼損し、5mmでは300Vでも問題はなく、その発熱分布は全体を通して $82 \pm 3^\circ\text{C}$ であった。

【0018】比較例

実施例1において、接着性中密度ポリエチレンを80容積 40
%(752g)、カーボンブラックを20容積%(360g)用い、実施★

*せることができる。

(2)電極間隔を広くとっても焼損するに至らないので、1枚の面状発熱体素子の発熱面積が大きくなる。

(3)1種類の混合組成(特定された体積抵抗値)と成形条件との組み合わせだけで、様々な使用条件の面状発熱体素子を電極の設計変更だけで作製することができ、少量多品種生産コストを低下させる。

【0013】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0014】実施例1

※して室温下(25℃)で交流電場を印加した。電圧を50Vから1V/分の昇圧速度で昇圧すると、205V印加時に電極-電極間の中間部分が焼損した。電極間の間隔を5mmにすると、300Vでも問題がなく、その発熱分布は全体を通して $100 \pm 3^\circ\text{C}$ であった。

【0016】実施例2

★例1と同様にして混練(ただし、150℃、13分間)および成形(ただし、200℃、10kg/cm²、9分間)を行い、体積抵抗率 $3.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、厚さ300 μ mの成形物を得た。

【0019】この成形物について、実施例1と同様の耐久性試験を行ったところ、電極間隔30mmでは73Vで焼損し、5mmでは170Vで焼損し、2mmでは300Vでも安定であった。また、その発熱分布は、 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。

【0020】以上の結果から、各実施例では電極間隔5mmの場合300Vでも焼損しないのに対し、比較例では170Vで焼損し、その性能に明らかな差が認められる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】このような現象は、多かれ少なかれPTC材料にとっては避けられないことであるので、その主な原因は熱可塑性樹脂成分の熱伝導率が電極形成成分のそれに対して低すぎることにある。熱可塑性樹脂としては、オレフィン系重合体、ポリエステル、ポリアミドなどが一般に用いられ、好ましくは無水マレイン酸グラフ

ト化ポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体などの極性基を有する接着性オレフィン系重合体が用いられるが、例えばポリエチレンの熱伝導度は $0.22 \text{ W} \cdot \text{m}$

K^{-1} (300K) 程度と銅のそのの $398 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (300K) に対して著しく低くなっている。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a PTC constituent. Furthermore, in detail, exoergic nonuniformity is improved and it is related with the PTC constituent which constitutes the exoergic element of the planar heating element component which made the endurance of a component improve.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conductive particle about ten to 40 volume % and the remainder consist of thermoplastics, the PTC constituent which has a positive temperature coefficient in resistance is used as an exoergic element, and the planar heating element component which attached the electrode there is known from the former. [, such as carbon black, graphite, metal powder, and metal plating powder,]

[0003] This PTC constituent has the description of having a self-temperature control function, in order that resistance may change with temperature a lot, but if temperature nonuniformity is produced conversely, it also has the danger of resulting in heat deterioration or burning for overheating. For example, since the waste heat which leads an electrode with high thermal conductivity is large in the planar heating element component which attached the electrode when an electrode spacing is large, the heating element part near an electrode has low temperature, and it is an electrode. - As for the heating element of parts which are separated from an electrode, such as an inter-electrode interstitial segment, temperature becomes high.

[0004] By the way, the inclination for resistance of the elevated-temperature section to become higher than that of the low-temperature section is seen as a property of a PTC ingredient. in this case, the current value (I) which flows the part from which these resistance differs since a current flows uniformly -- fixed -- calorific value (W) -- $W=IV=I^2R$ (however, V electrical potential difference) it is -- since -- it is proportional to resistance (R). Consequently, in an elevated-temperature part, calorific value will increase increasingly and, finally it will result in degradation or burning.

[0005] Since such a phenomenon is not avoided for a PTC ingredient to some extent, the main cause has the thermal conductivity of a thermoplastics component in it being too low to it of an electrode formation component. Although an olefin system polymer, polyester, a polyamide, etc. are generally used, and the adhesive olefin system polymer which has polar groups, such as a maleic-anhydride grafted polyethylene and ethylene-acrylic-acid copolymer, preferably is found and is used as thermoplastics, the thermal conductivity of polyethylene is remarkably low to 398 W-m⁻¹-K⁻¹ (300K) of that of -1-K-0.22 W-m⁻¹ (300K) extent and copper, for example.

[0006] Although the conductive particle naturally contains in the constituent which forms a PTC ingredient, since it does not go up to at most several W and about m⁻¹-K⁻¹ even if it contains, in order to solve this problem, a temperature gradient is not decreased conventionally and the means which make that difference small are taken. That is, it is the approach of narrowing an electrode spacing and decreasing an absolute temperature gradient. However, the following faults are seen by this approach.

- (1) An electrode surface product becomes large and exoergic area becomes small conversely.
- (2) A planar heating element component becomes heavy, and flexibility comes to be missing.

(3) The PTC constituent of the combination which has various resistance must be prepared for every planar heating element component.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention improves exoergic nonuniformity and is to offer the PTC constituent which constitutes the exoergic element of the planar heating element component which made the endurance of a component improve.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this this invention is attained by the PTC constituent which consists of a conductive particle, an inorganic nitride particle or a magnesium-oxide particle with a particle size smaller than 0.1 micrometers, and thermoplastics.

[0009] An inorganic nitride and magnesium oxides, such as boron nitride and alumimium nitride, are the good inorganic bulking agents of heat-conducting characteristic with the insulation which has a heat transfer coefficient called more than 30 W-m-1 and K-1 (300K) and the resistance of 105 or more ohm-cm. In this invention, although these inorganic bulking agents are used as a particle, about an inorganic nitride particle, the size range is not exceptionally limited with about about 0.01-10 micrometers, but, on the other hand, a thing with the particle size smaller than 0.1 micrometers is used from points, such as a moldability, about a magnesium-oxide particle. these inorganic bulking agent particles -- about three to 40 volume in constituent % -- it is about ten to 30 volume % preferably, and the total quantity with a conductive particle is used at volume [about 30 to 60] % about 20 to 70 volume %, and a rate for which it accounts preferably.

[0010] These specific inorganic bulking agents are kneaded at temperature higher about 10-40 degrees C than the softening temperature of the resin used with a conductive particle and thermoplastics which were described above. Under the present circumstances, alligation by wet is also performed. Press forming of after kneading is carried out at temperature higher 50 degrees C or more than the softening temperature of the used resin. For example, with low density polyethylene, press forming is carried out for about 5 - 15 minutes at about 180-210 degrees C.

[0011] At the time of press forming, after a PTC constituent is stuck by the thickness of about about 0.05-2mm on a metallic foil and masks a pattern required on a metallic foil, etch it, and it makes electrodes, such as a radial fin type, form, and let it be a PTC planar heating element component. Adhesives, such as a silicon system or acrylic, are used for both sides of the obtained component, and it sticks with plastic film, and considers as sandwiches structure, and a terminal is attached in this and it considers as a planar heating element. Also by approaches other than this, a planar heating element component and a planar heating element are producible.

[0012]

[Effect of the Invention] In the PTC constituent which consists of a conductive particle and thermoplastics, by adding the good inorganic bulking agent particle of heat-conducting characteristic with insulation, the exoergic nonuniformity of the planar heating element component obtained from it can be improved, and the following advantages come to be acquired as the result.

(1) Since local generation of heat of a planar heating element component can be suppressed, the degradation rate of a component can be reduced and the endurance can be raised.

(2) Since, the exoergic area of the planar heating element component of one sheet becomes [it does not come to damage inter-electrode spacing by fire at all widely] large.

(3) Only in the combination of one kind of mixed presentation (specified volume-resistivity value), and a process condition, the planar heating element component of various service conditions can be produced only by the design change of an electrode, and reduce little multiproduct production cost.

[0013]

[Example] Next, this invention is explained about an example.

564
1392
408
[0014] Example 1 Adhesive medium density polyethylene 60 volume % (564g) (Mitsui petrochemicals ADOMA NE060) Boron nitride 20 volume % (468g) (Mitsui Toatsu Chemicals product MBN-050; mean-diameter 70mmicro; a coefficient of heat-transfer 50, resistance >108) Carbon black 20 volume % (360g) (CHUBU ENGINEERING CORPORATION carbon product HTC#20; mean-particle-diameter

120mmicro) Each above component After supplying in above sequence during the 150-degree C opening roll and checking coiling round after injection termination, it kneaded for 15 minutes and press forming of the kneading object was carried out under 200 degrees C, 20kg/cm², and the conditions for 10 minutes. The volume resistivity of the obtained moldings (300 micrometers in thickness) was 3.0x10³ ohm-cm.

[0015] Spacing of 30mm was set to this moldings, two 5mmx30mmx50micrometer copper foil was pasted up on it in parallel, and alternating current electric field were impressed to it under the room temperature (25 degrees C) by making these into an electrode. When the pressure up of the electrical potential difference is carried out at the pressure-up rate for 50V to 1v/, it is an electrode at the time of 205V impression. - The inter-electrode interstitial segment was damaged by fire. When inter-electrode spacing was set to 5mm, 300V were satisfactory and the exoergic distribution was 100**3 degrees C through the whole.

[0016] Example 2 Ethylene-acrylic-acid copolymer 55 volume % (511g) (exon chemical S call TR5001) Magnesium oxide 20 volume % (730g) (Ube Industries product 1000A; mean-diameter 95mmicro, a coefficient of heat-transfer 60, resistance >108) Carbon black 25 volume % (450g) (Cabot Corp. product BP160; mean-particle-diameter 70mmicro) Make it be the same as that of an example 1 using each above component. Kneading (however, for 120 degrees C and 10 minutes) and shaping (however, for 180 degrees C, 15kg/cm², and 9 minutes) were performed, and volume-resistivity 3.0x10³ ohm-cm and a moldings with a thickness of 300 micrometers were obtained.

[0017] When the same durability test as an example 1 was performed about this moldings, at intervals of [of 30mm] inter-electrode, it damaged by fire by 190V, and in 5mm, the problem did not have 300V and that exoergic distribution was 82**3 degrees C through the whole.

[0018] In the example example 1 of a comparison, kneading (however, for 150 degrees C and 13 minutes) and shaping (however, for 200 degrees C, 10kg/cm², and 9 minutes) were performed for adhesive medium density polyethylene like the example 1 20 volume % (360g) Using 80 volume % (752g) and carbon black, and volume-resistivity 3.0x10³ ohm-cm and a moldings with a thickness of 300 micrometers were obtained.

[0019] About this moldings, when the same durability test as an example 1 was performed, at intervals of [of 30mm] inter-electrode, it damaged by fire by 73V, and damaged by fire in 5mm 170V, and 300V were stable in 2mm. Moreover, the exoergic distribution was 100**2 degrees C.

[0020] In each example, to not damaging 300V by fire in the case of 5mm inter-electrode spacing, it damages by fire by 170V, and a difference clear to the engine performance is accepted by the example of a comparison from the above result.

[Translation done.]